

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-313413

(43)Date of publication of application : 26.11.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

(21)Application number : 04-117367

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.05.1992

(72)Inventor : SUZUKI TAKUO
MASAOKA TSUNEHIO

(54) RESIN COMPOSITION FOR TONER AND TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resin compsn. for a toner and to obtain the toner having improved low temp. fixing property, offset resistance, and noncohesive property which does not cause contamination in a white base.

CONSTITUTION: This resin compsn. consists of vinyl copolymers into which ethylene or propylene and .-olefin copolymers are incorporated by 1-35wt.%. The vinyl copolymers contain styrene monomers and/or methacrylate monomers as the structural units and has a max. in 1×10^3 to 8×10^4 mol.wt. distribution range The copolymers also have a max. or shoulder point in 1×10^5 to 4×10^6 mol.wt. distribution range, or satisfy $M_w/M_n > 6$, wherein M_w is the weight average mol.wt, and M_n is the number average mol.wt. The ethylene or propylene and .-olefin copolymers have < 10000 poise in viscosity at 140°C .

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-313413

(43) 公開日 平成5年(1993)11月26日

| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|--------|---------------|----------------|
| G 0 3 G 9/087 9/08 | | | G 0 3 G 9/ 08 | 3 2 5 3 6 5 |

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平4-117367

(22) 出願日 平成4年(1992)5月11日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 鈴木 卓夫

滋賀県栗太郡栗東町高野176-4 ヴァン
セジュールA203

(72) 発明者 正岡 恒博

大阪府高槻市寺谷町10-3

(54) 【発明の名称】 トナー用樹脂組成物およびトナー

(57) 【要約】

【目的】 低温定着性、耐オフセット性、非凝集性が改善され、白地汚れをおこさないトナー用樹脂組成物およびトナーを得る。

【構成】 ビニル系共重合体に、エチレンまたはプロピレンと α -オレフィン共重合体を1~35重量%含有させる。ビニル系共重合体は、スチレン単量体および/または(メタ)アクリル酸エステル単量体を構成単位として含み、かつ $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ に分子量分布の極大値をもち、 $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ に極大値または肩をもつかあるいは重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが6以上である。さらに、エチレンまたはプロピレンと α -オレフィン共重合体の140℃での粘度が1万ポイズ以下である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系単量体および／または（メタ）アクリル酸エステル単量体を構成単位として含むビニル系共重合体であって、 $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ に分子量分布の極大値をもち、かつ、 $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^5$ に分子量分布の極大値または肩をもつかあるいは重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比Mw/Mnが6以上であるビニル系共重合体に、140℃での粘度が1万ポイズ以下であるエチレンまたはプロピレンと α -オレフィンとの共重合体を1～35重量%含有させたことを特徴とする、トナー用樹脂組成物。

【請求項2】 着色剤とトナー用樹脂組成物とを主成分とし、前記トナー用樹脂組成物が、請求項1に記載のトナー用樹脂組成物であることを特徴とする、トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真等に使用するトナー用樹脂に関するものであり、詳細には、静電荷像を現像する方式の内のいわゆる乾式現像方式に使用するトナー用樹脂組成物およびそれを用いたトナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】乾式現像方式においては、通常トナーはキャリアーと呼ばれる鉄粉あるいはガラスビーズ等との摩擦によって帯電し、これが感光体上の静電潜像に電気的引力によって付着し、次にこれが用紙上に転写され、熱ロール等によって定着されて永久可視像とされる。定着の方法としては、トナーに対して離型性を有する材料で表面を形成した加熱ローラーの表面に、被定着シートのトナー像画を圧力をかけて接触させながら通過させることにより行なう加熱ローラー法が多用されている。この加熱ローラー法においては、消費電力等の経済性を向上させるため、および複写速度を上げるため、より低温で定着可能なトナー用樹脂が求められている。

【0003】低温定着性という点から、トナー用樹脂組成物中のビニル系共重合体の分子量を下げること等が提案されている。しかしながら、これらの方法によれば確かにトナーの定着性は良くなるものの、定着時に像を形成するトナーの一部が熱ローラーの表面に移行し、次に送られてくる用紙に再びこのトナーが移行して画像を汚すという現象（オフセット）が発生し易いという問題があり、さらにトナーが凝集し易いという問題がある。これらの問題を解決する目的で、特開昭56-158340号公報および特開昭58-202455号公報では、トナーの樹脂を低分子量の重合体成分と高分子量の重合体成分とからなる樹脂で構成する技術が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来のトナーにおいてもいまだ充分な定着特性は得

られておらず、更に樹脂の強靱さが低いため、定着物を擦った場合にトナーがのびていない白地の部分が汚れる、いわゆる白地汚れの問題があった。

【0005】本発明は、このような従来の問題点を解消することを目的としており、以下に示す特性を有するトナー用樹脂組成物およびそれを含有するトナーを提供することにある。

① より低温での定着性に優れている。

② 耐オフセット性に優れている。

③ 非凝縮性に優れている。

④ 白地汚れを起こさない。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のトナー用樹脂組成物は、スチレン系単量体および／または（メタ）アクリル酸エステル単量体を構成単位として含むビニル系共重合体に、エチレンまたはプロピレンと α -オレフィン共重合体を1～35重量%含有させており、ビニル系共重合体が $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ に分子量分布の極大値をもち、かつ、 $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ に分子量分布の極大値または肩をもつか、あるいは重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnが6以上であること、及びエチレンまたはプロピレンと α -オレフィンとの共重合体の140℃での粘度が1万ポイズ以下であることを特徴としている。

【0007】本発明において用いられるビニル系共重合体は、構成単位として、スチレン系単量体および／または（メタ）アクリル酸エステル単量体を含む。また、これらの単量体以外にもその他のビニル系単量体を構成単位として含むことができる。本発明におけるスチレン系単量体の具体例としては、スチレンの他に o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 p -エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p - t -ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクチルスチレン、 p - n -ドデシルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレン、 p -クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどを挙げるができる。

【0008】本発明におけるアクリル酸エステルもしくはメタアクリル酸エステル単量体の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n -オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸 n -ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸 n -オクチル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ステアシルなどのアクリル酸またはメタアクリル酸のアルキルエステルの他、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロロアクリル

酸メチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、ビスグリシジルメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、メタクリロキシエチルホスフェートなどを挙げることができ、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルなどが特に好ましく用いられる。

【0009】本発明におけるその他のビニル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸などのアクリル酸及びその α -あるいは β -アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体及びジエステル誘導体、コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、コハク酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどを挙げることができる。

【0010】本発明において、上記ビニル系共重合体は、 $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ に分子量分布の極大値をもち、かつ、 $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ に分子量分布の極大値または肩をもつかあるいは重量平均分子量と数平均分子量の比 M_w/M_n が6以上であることを特徴としている。このような分子量分布は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によって測定することができる。低分子量側の分子量分布の極大値が、 1×10^3 より小さいと凝集性が悪化することがあり、 8×10^4 よりも大きいと定着性が低下することがある。

【0011】また、高分子量側の分子量分布の極大値はまたは肩が 1×10^5 より小さいと耐オフセット性が悪化することがあり、 4×10^6 よりも大きいと定着性が低下することがある。また、 M_w/M_n が6より小さいと、耐オフセット性が悪化することがある。分子量分布が、 $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ の低分子量部分と、 $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ の高分子量部分とにそれぞれ極大値を有する場合には、高分子量の重合体成分の含有量が15重量%以上であることが好ましい。高分子量の重合体成分の含有量が15重量%よりも少ないと、耐オフセット性の低下を生じることがある。

【0012】また、本発明においてビニル系共重合体は、凝集性の点からガラス転移点が50℃以上であることが好ましい。本発明においては、上記のビニル系共重合体に対し、エチレンまたはプロピレンと α -オレフィンとの共重合体が1～35重量%含有される。 α -オレフィン共重合体の含有量が1重量%よりも少なくなると、低温定着性などの本発明の効果が殆ど得られない。また、含有量が35重量%を超えると、樹脂の強靱性が高くなりすぎ、粉砕してトナーとすることができなくな

る。これら共重合体のさらに好ましい含有量は、3～25重量%である。

【0013】本発明におけるエチレンまたはプロピレンと α -オレフィンとの共重合体は、エチレンまたはプロピレンと α -オレフィンとを共重合させた重合体であれば特に限定されるものではないが、エチレンまたはプロピレンの成分が50mol%以上であることが好ましく、さらに好ましくは70mol%以上である。また、その他の α -オレフィン成分が少ないと結晶性が増しビニル系共重合体との分散性が悪くなる可能性があるもので、その他の α -オレフィン成分は、4mol%以上含まれていることが好ましい。この共重合体中の α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、メチルペンテン、テトラデセン、ペンタデセン等が使用でき、必要ならば2種類以上であってもよいがC7以下の α -オレフィンが好ましく、特にブテンが好ましい。

【0014】また、エチレンまたはプロピレンが高度にブロック化していると、結晶性が増し、ビニル系共重合体との分散性が悪くなる可能性があるため、エチレンまたはプロピレンと α -オレフィン共重合体は、ランダム共重合に近いことが好ましい。さらに、エチレンまたはプロピレンと α -オレフィン共重合体は、あまり低分子量であると、ビニル系共重合体を可塑化し保存性を悪化させたり、樹脂強度が著しく低下し、白地汚れを発生させたり、定着したトナーが被定着物の界面で凝集破壊をおこす可能性があるため、 M_w （重量平均分子量）は1000以上であることが好ましく、さらに好ましくは2000以上である。

【0015】また、 M_n （数平均分子量）は、通常トナーに配合されるワックスが3000程度であるのに対し、樹脂の粉砕性及びビニル系共重合体との分散性から考えて8万以下が好ましく、さらに好ましくは4万以下である。本発明において、エチレンまたはプロピレンと α -オレフィン共重合体の140℃での粘度は1万ポイズ以下である。これは、これ以上の粘度になると低温で十分流動することができず、より低温で定着させることができなくなるからである。共重合体の140℃での粘度は、さらに好ましくは、1000ポイズ以下である。

【0016】スチレン系単量体及び/または（メタ）アクリル酸エステル単量体を構成単位体として含む上記のビニル系共重合体の合成は、懸濁重合、乳化重合、塊状重合等が利用できる。このビニル系共重合体に対し、エチレンまたはプロピレンと α -オレフィンとの共重合体を含有させる方法として、種々の方法を採用することができる。例えば、ビニル系共重合体と、 α -オレフィン共重合体とを熱溶解してブレンドさせる方法を採用することができる。より均質に含有させるためには、それぞれの共重合体を溶剤に分散したうえで、脱溶剤することが好ましい。さらに好ましくは、 α -オレフィン共重合

体の存在下で、上記のビニル系共重合体を重合する

【0017】本発明のトナー用樹脂組成物においては、本発明の目的および効果を達成し得る範囲内で、酢酸ビニル、塩化ビニル、およびエチレン等をビニル系共重合体に共重合させることができる。また、これらのモノマーの重合体を前記ビニル系共重合体にブレンドしてもよい。また、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂が混合されていてもよい。さらに、脂肪族アミド、ビス脂肪族アミド、金属石鹸、およびパラフィン等が混合されてもよい。さらに、本発明の目的および効果を達成し得る範囲内であれば、帯電制御剤としてニグロシン、スピロンブラック（保土ヶ谷化学社製）等の染料や、その他フクロシアニン系の顔料を添加することができる。また、着色剤としては、カーボンブラック、クロームイエローおよびアニリンブルー等を用いることができる。また、離型剤として低分子ポリエチレン、ポリプロピレンワックス等を添加したり、流動性を上げるために疎水性シリカ等を添加してもよい。

【0018】本発明のトナー用樹脂組成物を用いて、トナーを製造するには、上述のような着色剤等の従来公知のトナー用添加剤をリボンブレンダー、ヘンセルミキサー等で混合し、これをロールミル、ニーダー、押出機等を用いて混練した後、冷却して微粉砕する方法を採用することができる。

【0019】

【作用】本発明のトナー用樹脂組成物は、ビニル系共重合体はその分子量分布において $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ に極大値をもち、 $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ に極大値または肩をもつか M_w/M_n が6以上であるので、低温定着性及び耐オフセット性に優れている。また、比較的低温で低粘度の α -オレフィン共重合体を含むため、低温で定着可能なトナー用樹脂組成物とすることができる。さらに、本発明に従えば、強靱で、ビニル系共重合体に分散しやすい α -オレフィン共重合体が1～35重量%の特定の割合で含有されているため、トナー用樹脂組成物の強靱性が高められ、白地汚れをおこさず、かつ凝集しにくいトナーとすることができる。

【0020】

【実施例の説明】

実施例1

スチレン70重量部、メタクリル酸メチルエステル10重量部、アクリル酸n-ブチル20重量部を重合して、分子量分布の極大値が60万（ 6×10^5 ）の樹脂を得た。この樹脂200gと、 α -オレフィン共重合体としてのエチレン-ブテン共重合体（三井石油化学社製、商品名：DT024、 $M_w=4$ 万、 $M_n=1$ 万、140℃での粘度27ポイズ）160gとの混合物を、3リットルのセパラブルフラスコに入れトルエン1リットルで溶解し、気相を窒素ガスで置換した後、この系をトルエンの沸点まで加温した。

【0021】トルエンの還流が起きた状態で、攪拌しながら、スチレン140g、アクリル酸n-ブチル65gおよび重合開始剤としてのn-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート30gを溶解した混合物を、2.5時間かけて滴下しながら、溶液重合を行い、高分子量の重合体成分と α -オレフィン共重合体の存在下に、低分子量の重合体成分を重合させた。滴下終了後、さらにトルエンの沸騰する温度で攪拌しながら1時間熟成した。その後、系の温度を180℃まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して、低分子量側の分子量分布のピークが8000（ 8×10^3 ）である樹脂Aを得た。この樹脂Aのガラス転移点は63℃であり、 M_w/M_n は27であった。また、樹脂Aにおいて、 α -オレフィン共重合体としてのエチレン/ブテン共重合体の含有量は、18重量%であった。

【0022】この樹脂A100重量部と、カーボンブラック（三菱化成社製、商品名：MA-100）5重量部と、スピロンブラックTRH1重量部と、PPワックス（三洋化成社製、商品名：ビスコール660P）3重量部をメルトブレンドし、冷却後粗粉砕し、さらにジェットミルで微粉砕して約12～15ミクロンの平均粒度を有するトナー粉末を作製した。このトナー粉末に、疎水性シリカ粉末（日本アエロジル社製、商品名：R-972）0.3重量部を添加してトナーを作製した。このトナー10gを100mlのサンプル瓶に取り、50℃の恒温槽中に16時間放置した後、パウダーテスター（ホソカワミクロン社製）で凝集度を測定したところ、凝集性は認められなかった。

【0023】また、このトナー4重量部を約50～80ミクロンの平均粒径を有する鉄粉キャリアー96重量部と混合して現像剤を作り、この現像剤を用いて複写物を得た。使用した電子写真複写機は三田社製のDC-5055を改造したものである。定着温度は、電子写真複写機の熱ローラーの設定温度を種々変えて複写物をタイプライター用砂消しゴムで摩擦したとき、複写画の濃度に変化する時の設定温度とした。樹脂Aを用いた現像剤の定着温度は、140℃と十分低かった。オフセット発生温度は、電子写真複写機の熱ローラーの設定温度を種々変えてオフセットの発生する時の設定温度とした。樹脂Aを用いた現像剤のオフセット発生温度は、200℃以上であり十分高かった。また、170℃で定着した画像を、ガーゼで擦っても白地汚れは認められなかった。

【0024】実施例2

スチレン80重量部、メタクリル酸メチルエステル10重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル10重量部を重合して、分子量分布の極大値が5000（ 5×10^3 ）の樹脂を得た。またスチレン80重量部、メタクリル酸ブチルエステル20重量部を重合して、分子量分布の極大値が60万（ 6×10^5 ）の樹脂を得た。分子量分布の極大値が5000の樹脂65重量%と、分子量分布の

極大値が60万の樹脂23重量%と、 α -オレフィン共重合体としてのプロピレン-ブテン共重合体（ブテン含有量1.4mol%、 $M_w=2$ 万、 $M_n=6000$ 、 140°C での粘度60ポイズ）12重量%を混合し、この混合物を3リットルのセパラブルフラスコに入れキシレン1リットルで溶解し、気相を窒素ガスにて置換した後、この系をキシレンの沸点まで加温した。

【0025】キシレンの還流が起きた状態で、2時間攪拌した。その後、系の温度を 180°C まで徐々に上げながら、減圧下にキシレンを脱溶剤してガラス転移点 59°C 、 $M_w/M_n=3.8$ である樹脂Bを得た。この樹脂Bにおいて、 α -オレフィン共重合体としてのプロピレン-ブテン共重合体の含有量は12重量%であった。以上のようにして得られた樹脂B100重量部と、カーボンブラック（三菱化成社製、商品名：MA-100）5重量部と、スピロンブラックTRH1重量部と、PPワックス（三洋化成社製、商品名：ビスコール660P）3重量部とをメルトブレンドし、冷却後粗粉碎し、さらにジェットミルで微粉碎して約 $1.2\sim1.5$ ミクロンの平均粒度を有するトナー粉末を作製した。

【0026】このトナー粉末に疎水性シリカ粉末（日本アエロジル社製、商品名：R-972）0.3重量部を添加してトナーを作製した。このトナー10gを100mlのサンプル瓶に取り、 50°C の恒温槽中に16時間放置した後、パウダーテスター（ホソカワミクロン社製）で凝集度を測定したところ、凝集性は認められなかった。また、実施例1と同様にして現像剤を作り、定着温度およびオフセット発生温度について評価した。その結果、定着温度は 140°C と十分に低く、オフセット発生温度は 200°C 以上であり十分高かった。また、白地汚れも認められなかった。

【0027】実施例3

3リットルのセパラブルフラスコに α -オレフィン共重合体としてのエチレン-ブテン共重合体（三井石油化学社製、商品名：DTO32、ブテン含有量8mol%： $M_w=5$ 万、 $M_n=1$ 万5000、 140°C での粘度28ポイズ）85gと、スチレン300g、アクリル酸n-ブチル120g、およびトルエン700gと、触媒としてのカヤエステルHTP（化薬ヌーリー社製）0.25gを入れ、気相を窒素ガスにて置換した後、この系をトルエンの沸点まで加温した。トルエンの還流が起きた状態で、10時間攪拌しながら、高分子量体を重合し、その後、スチレン500g、メタクリル酸ブチルエステル120gと、AIBN12gの混合物を2時間かけて滴下しながら、溶液重合を行い、低分子量の重合体に相当する樹脂を製造した。滴下終了後、さらにトルエンの沸騰する温度にて攪拌しながら3時間熟成した。その後、系の温度を 180°C まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して分子量分布の極大値が2万（ 2×10^4 ）と30万（ 3×10^5 ）である樹脂Cを得

た。この樹脂Cのガラス転移点は 57°C であり、 M_w/M_n は、1.8であった。また、 α -オレフィン共重合体であるプロピレン-ブテン共重合体の含有量は、7重量%であった。

【0028】以上のようにして得られた樹脂C100重量部と、カーボンブラック（三菱化成社製、商品名：MA-100）5重量部と、スピロンブラックTRH1重量部とをメルトブレンドし、冷却後粗粉碎しさらにジェットミルで微粉碎して約 $1.2\sim1.5$ ミクロンの平均粒度を有するトナー粉末を作製した。このトナー粉末に、実施例1と同様にして疎水性シリカ粉末0.3重量部を添加してトナーを作製し、このトナーについて凝集度を測定したところ、凝集性は認められなかった。また、実施例1と同様にして、現像剤を作製し、この現像剤について定着温度およびオフセット発生温度を評価したところ、定着温度は 140°C であり十分低く、オフセット発生温度は 200°C 以上であり、十分に高かった。また、白地汚れも認められなかった。

【0029】比較例1

20 実施例1において、エチレン-ブテン共重合体120gの代わりに4gを用いたことを除けば、実施例1と同様に現像剤を作製しテストを行なった。この結果、凝集性は認められず、オフセット発生温度は 200°C 以上であったが、定着温度は 150°C であり白地汚れが認められた。

【0030】比較例2

30 実施例1において、エチレン-ブテン共重合体を用いずに、低分子重合溶液中に架橋剤としてジビニルベンゼン2gを添加し、分子量分布のピークが2万（ 2×10^4 ）である低分子量の樹脂を得た。この樹脂のガラス転移点は 64°C であった。この樹脂を用いて実施例1と同様に現像剤を作製し、テストを行なった結果、凝集性は認められず、白地汚れも認められず、オフセット発生温度は 200°C 以上であった。しかしながら、定着温度は 170°C であり本発明に従う実施例に比べ高い温度であった。

【0031】比較例3

40 実施例1において、低分子量の重合体のみを作製し、これを用いたことを除けば、実施例1と同様に現像剤を作製し、テストを行なった。この結果、凝集性は認められず、定着温度は 140°C であったが、オフセット発生温度が 160°C と低く、白地汚れが認められた。

【0032】比較例4

50 実施例1において、エチレン-ブテン共重合体160gの代わりに400gを用いて樹脂を製造し、得られた樹脂100重量部とカーボンブラック（三菱化成社製、商品名：MA-100）5重量部と、スピロンブラックTRH1重量部と、PPワックス（三洋化成社製、商品名：ビスコース660P）3重量部をメルトブレンドし、冷却後粗粉碎しさらにジェットミルで微粉碎した

が、粉砕性が悪く、約50～100ミクロンの平均粒度を有するトナーしか得られず、現像剤を作製することができなかった。

【0033】比較例5

実施例3において、エチレン-ブテン共重合体30gの代わりに分子量約4000のポリエチレン（三井石油化学社製、商品名：ハイワックス410P、140℃での粘度70ポイズ）を用いたことを除き、実施例3と同様に現像剤を作製しテストをおこなった。この結果、オフセット発生温度は200℃以上であったが、凝集性が認められ、定着温度は150℃であり、白地汚れが認められた。

【0034】比較例6

実施例1において、エチレン-ブテン共重合体DT032の代わりにタフマーA-A-4085（三井石油化学社製、ブテン含有量8mol%、分子量約20万、140℃での粘度3万ポイズ）を用いたことを除き、実施例

1と同様にして現像剤を作製しテストをおこなった。ただし、トナーの粉砕性が悪いため平均粒径は約20～25ミクロンであった。テストの結果、凝集性は認められずオフセット発生温度は200℃以上であったが、白地に汚れが認められ、定着温度は160℃であった。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に従えば、ビニル系共重合体はその分子量分布値において $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ に極大値をもち、 $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$ に極大値または肩をもつか M_w/M_n が6以上であるため、低温定着性及び耐オフセット性に優れている。また、比較的低温で低粘度の α -オレフィン共重合体を含有するため、より低温で定着可能なトナー用樹脂組成物とすることができる。さらに、このような α -オレフィン共重合体を特定の割合で含有することにより、トナー用樹脂組成物の強靱性が高められ、白地汚れおこさずかつ、凝集しにくいトナーとすることができる。